## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

# 3.1 Padrões geológicos e rochas investigadas

Dois materiais de referência certificados foram utilizados na preparação de padrões de vidro borato: NIST SRM 688 (basalto) e NIST SRM 278 (obsidiana). O basalto NIST SRM 688 é uma rocha proveniente de derrame (*flow*) basáltico do Cenozóico, próximo de Jackpot, Nevada (EUA). A obsidiana NIST SRM 278 é um vidro vulcânico proveniente do Lago Clear, Cratera de Newberry, Oregon (EUA).

É relatado no certificado (NBS ou NIST, 1981), que o basalto foi preparado a partir de 272 kg (ou 600 libras) de rocha. Esta foi triturada, pulverizada e peneirada até granulometria de < 200 mesh. Misturou-se o material obtido em um misturador de cone (*cone blender*) para garantia de uma homogeneidade adequada. A inomogeneidade foi determinada por amostragem ao acaso de porções, que foram analisadas em seus constituintes principais e menores, sendo encontrada uma diferença relativa menor, ou igual, a 2 %. Neste trabalho, antes da preparação dos alvos de vidro borato, o basalto foi seco em estufa a (105 ± 2) °C por 12 h. A perda de massa foi de 0,2 % e o material foi guardado em pesa-filtro, dentro de recipiente com sílica-gel azul e com vedação de fita teflon. Os pesa-filtros utilizados para acondicionamento foram lavados inicialmente com detergente e depois, em seqüência, imersos em banho de HNO<sub>3</sub> 10 % por 12 h, lavados com água deionizada, com água Milli-Q® e após secos a 110 °C em estufa.

De acordo com o certificado (NIST, 1992), a obsidiana foi preparada a partir de 159 kg (ou 350 libras) de rocha, que foi triturada, pulverizada e peneirada até granulometria de < 200 mesh. Este material também foi homogeneizado em misturador de cone e sua inomogeneidade, em constituintes principais e menores, foi menor, ou igual, a 2 %. Neste trabalho, antes da fusão alcalina, a obsidiana (higroscópica) foi seca em forno mufla a cerca de 450 °C por 1 h. Guardou-se o material de forma idêntica ao basalto. Segundo consta no certificado NIST da obsidiana, a secagem prévia na faixa de 350-600 °C possibilitaria determinações exatas e precisas de SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e

provavelmente, também, de outros elementos principais. Não é relatado no certificado, a possível perda de elementos voláteis nesta etapa de secagem.

Dois outros materiais de referência certificados foram empregados na validação da metodologia: basalto (GSJ, JB-2) e granito (SABS, NIM-G SARM-1). Estas rochas foram secas em estufa a (115 ± 2) °C por 12 h, antes de serem submetidas à fusão com borato. O basalto (GSJ, JB-2) é fornecido pelo *Geological Survey of Japan* (GSJ) e foi coletado em 1982 do vulcão Oshima (Tóquio, Japão), sendo resultante da erupção de 1950-1951. Este material apresenta diâmetro médio de partícula de 5,41 μm. O granito (SABS, NIM-G SARM-1) é proveniente da África do Sul. Esta rocha também é designada como granito (NIMG, SARM-1), granito (MINTEK, NIM-G) ou granito SABS NIM-G SARM 1, onde NIM significa *National Institute for Metallurgy*, MINTEK é sigla de *The Council for Mineral Technology* e SABS é abreviação de *The South African Bureau of Standards*. O NIM foi transformado em MINTEK, sendo estas organizações da África do Sul.

É importante destacar que tanto as rochas escolhidas para padrão (basalto, obsidiana), quanto as selecionadas para servir como amostras de validação (basalto, granito), apresentam matrizes do tipo silicato. Segundo a classificação de Goldschmidt, a matriz (contendo os elementos Li, B, O) dos vidros borato, formados a partir dessas rochas, é litófila, enquanto que o padrão interno utilizado (In) é calcófilo.

Com o objetivo de se confirmar a validação e diversificar a aplicação da metodologia foram investigados ainda outros materiais de referência da USGS: basaltos BHVO-2, BIR-1 e BCR-2; folhelhos SCo-1, SGR-1 e SDO-1.

BHVO-2 é um basalto procedente do Observatório Vulcânico do Havaí, retirado da camada superficial da lava *pahoehoe*. Esta lava formou-se na Cratera *Halemaumau*, no outono de 1919. É a mesma localização de onde foi extraído o basalto BHVO-1. A coleta de BHVO-2 foi feita em 1995 sob a supervisão de Carl Thornberg (USGS). O basalto BIR-1 foi coletado nos derrames de lava interglacial (doleritos *Reykjavik*, Islândia), sendo uma rocha do tipo olivina tholeiita. BCR-2 é um basalto procedente do Rio Columbia (EUA) e foi coletado no *Bridal Veil Flow Quarry*, sob a supervisão de Stephen A. Wilson. Esta localização próxima de Portland (Oregon, EUA) foi a mesma onde se obteve o basalto BCR-1.

O folhelho SCo-1 foi preparado de amostra coletada em Natrona County (Wyoming, EUA), próximo da reserva de petróleo naval de Teapot Dome. É um exemplo típico dos folhelhos marinhos silte do cretáceo superior. Apresenta coloração mediana cinza-escura com laminações silte finas de cor mais clara. O folhelho SGR-1 foi obtido de amostra coletada na zona Mahogany da Formação do Rio Green (EUA). É uma rocha rica em carbonato e petróleo. O folhelho SDO-1 é uma amostra de referência ideal para a determinação da exatidão em análises de rochas sedimentares ricas em componentes orgânicos e em S. Apresenta concentrações de C total de  $(9,95 \pm 0,44)$  %, de S total de  $(5,35 \pm 0,44)$  % e perda por ignição de  $(21,7 \pm 0,9)$  %.

Aplicou-se a metodologia desta tese na análise de três rochas-testemunho da bacia petrolífera de Campos (Rio de Janeiro, Brasil). Estas amostras consistiram em rochas-reservatório do tipo basalto. Na Tabela 3.1 são apresentados os códigos das amostras do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo M. de Mello (CENPES) – PETROBRAS, Rio de Janeiro – RJ, com as codificações respectivas adotadas neste trabalho.

Tabelas 3.1 – Códigos das rochas-reservatório provenientes da bacia de Campos (RJ)

Amostra	CENPES	Este trabalho
basalto	1999-027301-40	b40
basalto	1999-027305-73	b73
basalto	1999-027299-90	b90

# 3.2 Preparação e características dos padrões de vidro borato

Padrões de vidro borato foram preparados por fusão alcalina com o objetivo de se conseguir alvos homogêneos e com matriz semelhante para minimizar o (já detalhadamente discutido) efeito de fracionamento elementar. Utilizou-se In como padrão interno, sendo este adicionado antes do aquecimento no forno. Testes de homogeneidade foram feitos em oito pontos de cada um dos sete alvos de padrão. Análises por ICP-MS e ICP OES, após dissolução de pequenos pedaços dos alvos em HNO<sub>3</sub>, foram feitas para avaliar as possíveis perdas de elementos voláteis (Zn, Pb, Sb, Rb e Ga) durante a etapa de fusão.

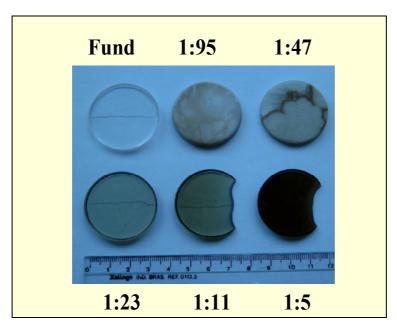
# 3.2.1 Preparo e homogeneidade dos padrões

Os padrões de calibração foram confeccionados a partir dos materiais de referência certificados: basalto NIST SRM 688 e obsidiana NIST SRM 278. Estas rochas pulverizadas foram misturadas com o fundente e submetidas à fusão alcalina em forno automático CLAISSE Fluxy (*Corporation Scientifique Claiss, Sainte-Foy, Québec*, Canadá). O fundente utilizado foi uma mistura de tetraborato de lítio e metaborato de lítio (CLAISSE, PURO, 75 % Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 25 % LiBO<sub>2</sub>), tendo sido escolhidas as proporções mássicas (rocha:fundente) de 1:5, 1:11, 1:23, 1:47 e 1:95. Pretendeu-se obter, portanto, dez padrões de vidro borato, transparentes e homogêneos, com concentrações diferentes dos elementos de interesse. As proporções de 1:47 e 1:95 do basalto NIST SRM 688 resultaram em discos opacos-brancos. O mesmo se verificou com a razão 1:95 da obsidiana NIST SRM 278. Estes três discos não foram utilizados como padrões, pois se suspeitava da sua homogeneidade pela cristalização e segregação observadas.

A proporção rocha:fundente de 1:5 correspondeu à razão (1,5000 g / 7,5000 g). Portanto, um vidro borato com 1:47 tem 0,1875 g de rocha, o que é 6,25 vezes maior do que a massa para a inomogeneidade destes padrões geológicos. A inomogeneidade relativa de ambos, os padrões de, no máximo, 2 %, corresponde a 0,0300 g em 1,5000 g de rocha.

O elemento In foi empregado como padrão interno (PI) e foi adicionado ao cadinho antes da fusão. A concentração deste elemento nos alvos foi de 100 μg g<sup>-1</sup>, e as intensidades dos analitos foram sempre normalizadas pela intensidade do sinal de <sup>115</sup>In<sup>+</sup>. Apesar de este isótopo sofrer interferência isobárica de <sup>115</sup>Sn<sup>+</sup> (abundância de 0,34 %) e poliatômica de <sup>99</sup>Ru<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, evitou-se a interferência isobárica de <sup>113</sup>Cd<sup>+</sup> (abundância de 12,22 %) e a poliatômica do óxido de <sup>96</sup>Ru<sup>17</sup>O<sup>+</sup>, a qual ocorreria se <sup>113</sup>In<sup>+</sup> fosse o isótopo escolhido como PI. É importante destacar que a intensidade do sinal de <sup>101</sup>Ru<sup>+</sup> obtida por ablação do alvo de fundente (branco), usado neste trabalho, foi de 0 cps e, portanto, considerada inexistente. Testes preliminares indicaram que a concentração de 100 μg g<sup>-1</sup> de In, resulta em intensidades cerca de 40 a 70 vezes maiores do que as intensidades do elemento nos alvos mais concentrados (1:5).

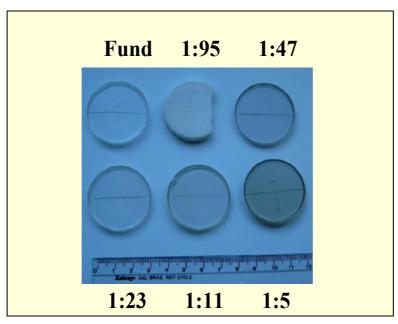
Na preparação de alvos com massa de 9,0 g, uma solução padrão de In para ICP (900 μL com concentração de In de 1000 mg L<sup>-1</sup>, HNO<sub>3</sub> 5 %, MERCK, Darmstadt, Alemanha) foi adicionada às misturas rocha-fundente junto com um agente anti-umectante (1 mL, LiBr (aq.)). No forno automático CLAISSE Fluxy do Laboratório de Análises Inorgânicas (LABAI) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT, Rio de Janeiro, RJ), as misturas foram fundidas em cadinhos Pt-Au (95 % Pt, 5 % Au) e após a fusão, vertidas em moldes de Pt-Au na forma de discos planos (diâmetro: 35,0 mm; espessura: 4,0 mm). O procedimento total de preparação de cada disco demorou cerca de 25 min, e foi o mesmo adotado para obtenção do alvo de fundente, contendo mistura de 75 % Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 25 % LiBO<sub>2</sub> e concentração de 100 mg kg<sup>-1</sup> de In. Este disco serviu para obter a intensidade de sinal do branco nas análises. Nas Figuras 3.1 e 3.2 são mostradas fotografias dos padrões de vidro borato e do alvo do fundente obtidos.



1Figura 3.1 – Padrões de vidro borato do basalto NIST SRM 688 com diferentes proporções amostra: fundente e do fundente puro (fund). Observa-se a cristalização de dois alvos (1:47 e 1:95).

Verificou-se em todos os alvos que um dos lados dos discos confeccionados era mais rugoso (menos espelhado), e este lado foi o utilizado na amostragem por ablação a laser. Pretendeu-se, deste modo, diminuir a refletância da amostra e assim propiciar uma melhor interação com o laser. Também, evitou-se a ablação em região do alvo que já tinha sido previamente amostrada, ou

mesmo em uma região próxima às bordas das crateras. Com isto evitou-se a análise de material refundido ou re-depositado, o que poderia acarretar em erros nas análises. Testes de controle foram realizados, por ablação de discos (amostras e padrões) preparados sem, e com a adição de In.



2Figura 3.2 – Padrões de vidro borato do obsidiana NIST SRM 278 com diferentes proporções amostra: fundente, e do fundente puro (fund). Observa-se a cristalização de um alvo (1:95).

Estudos de homogeneidade dos alvos, por LA-ICPMS, foram feitos por acompanhamento dos sinais relativos de <sup>85</sup>Rb, <sup>88</sup>Sr, <sup>93</sup>Nb, <sup>139</sup>La e <sup>140</sup>Ce empregando-se como padrão interno <sup>115</sup>In. Investigou-se também o sinal absoluto deste último. Foram amostrados 8 pontos em cada disco (alvo) de 35 mm de diâmetro, sendo 4 destes internos e 4 externos.

A amostragem foi feita por ablação no modo de varredura (*scanning*) e utilizou-se um laser CETAC LSX-100 (CETAC Technologies, Omaha, NE, EUA) combinado a um PerkinElmer-SCIEX ELAN 5000 ICPMS (SCIEX, Concord, Ontário, Canadá), Figuras 3.3. a 3.5.

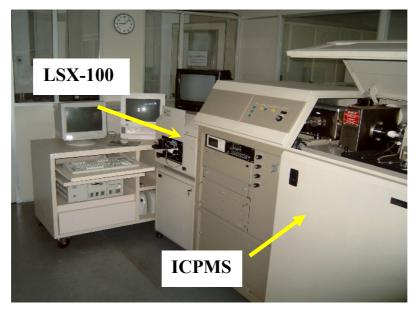


Figura 3.3 – Laboratório de LA-ICPMS da PUC-Rio mostrando o sistema CETAC LSX-100 e o Elan 5000 ICPMS

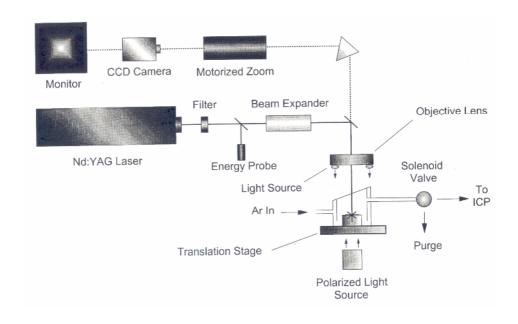


Figura 3.4 – Apresentação esquemática mostrando os componentes principais do sistema de ablação a laser e o seu acoplamento ao ICP-MS.



Figura 3.5 – Fotografía da célula de ablação mostrando alguns detalhes. A câmara tem as dimensões 5,5 cm de diâmetro e 5,0 cm de altura, e um volume interno de 119 cm<sup>3</sup>. Neste trabalho, o volume efetivo foi reduzido para 48 cm<sup>3</sup> através de dois espaçadores de teflon.

O sistema de ablação a laser empregado neste trabalho utiliza um laser do tipo Nd:YAG de 266 nm. Esse laser, operado no modo Q-comutado e no nível de energia mais alto (nível 20, em escala de 1 a 20), produz, segundo o fabricante, energia de pulso de 3,8 mJ. Nas condições atuais do equipamento, a energia nominal máxima monitorada através de um medidor de energia (EM 400, Molectron, EUA) foi inferior; 2,3 mJ/pulso.

De acordo com Odegard & Hamester (1997), a homogeneidade de vidros borato, preparados por fusão alcalina de rocha, pode ser quantificada pela investigação da repetitividade das intensidades de sinal obtidas na LA-ICPMS. Os DPR (%) das intensidades de <sup>88</sup>Sr<sup>+</sup>, <sup>90</sup>Zr<sup>+</sup>, <sup>139</sup>La<sup>+</sup>, <sup>140</sup>Ce<sup>+</sup> e <sup>141</sup>Pr<sup>+</sup>, foram determinados para três replicatas em cada padrão de vidro borato. Nestes experimentos empregou-se 100 % Ar, como gás carreador, vazão deste de 1,2 L min<sup>-1</sup>, tempo de residência em um pico de 100 ms e ablação por varredura.

## 3.2.2 Avaliação de possíveis perdas de elementos voláteis durante a fusão

Os padrões de vidro borato foram dissolvidos em HNO<sub>3</sub> e os elementos quantificados foram Zn, Pb, Sb, Rb e Ga. Determinou-se as concentrações por ICP-MS com nebulização de solução (nebulizador cross-flow com câmara Scott-

Fassel) utilizando um PerkinElmer-SCIEX ELAN 6000 ICPMS instrument. Os valores experimentais obtidos para os vidros foram comparados com os valores esperados, baseados nos valores certificados e em outros reportados na literatura, levando-se em conta o fator de diluição de cada vidro borato.

## 3.3 Otimização dos parâmetros de ablação e medição

Como já mencionado, todos os experimentos foram realizados empregando-se o sistema de ablação a laser CETAC LSX-100 combinado a um PerkinElmer-SCIEX ELAN 5000 ICPMS. Tubos plásticos de conexão com revestimento interno de teflon e com diâmetro interno de 3,5 mm foram utilizados. O laser foi sempre operado no modo Q-comutado e com a freqüência quadruplicada, ou seja, em comprimento de onda de 266 nm. A amostragem foi realizada por ablação no modo de varredura com o objetivo de se conseguir sinal pseudo-estacionário. Algumas sugestões com relação à aquisição de dados foram adotadas como base de investigação (Longerich et al., 1996). A composição do gás carreador foi modificada por adição de N<sub>2</sub> ao Ar. Outros experimentos realizados empregaram ainda, uma câmara de spray ciclônica (*Glass Expansion, Austrália, mod. Tracey Cyclonic*) próxima à entrada da tocha de ICP, para modificar o transporte do aerossol produzido na ablação.

### 3.3.1 Otimização da vazão e da composição do gás carreador

A potência de radiofreqüência do ICP, a vazão do gás carreador, e a composição do mesmo, foram otimizadas por acompanhamento das intensidades dos sinais de <sup>85</sup>Rb<sup>+</sup>, <sup>88</sup>Sr<sup>+</sup> e <sup>139</sup>La<sup>+</sup>, tendo sido estas maximizadas. Investigou-se o desvio padrão relativo (DPR) e o teor de óxido (razão MO<sup>+</sup>/M<sup>+</sup>), correspondentes a estes isótopos, com o intuito de melhorar a repetitividade e minimizar a concentração de óxidos no ICP. O alvo com a proporção mássica (rocha:fundente) de 1:5 da obsidiana NIST SRM 278 foi selecionado para a otimização. Neste procedimento, a intensidade absoluta do isótopo de <sup>115</sup>In<sup>+</sup> (padrão interno),

também foi monitorada. Na Tabela 3.2 estão as faixas dos parâmetros estudados, empregando-se uma câmara ciclônica na entrada do ICP.

Tabela 3.2 – Faixas de variação dos parâmetros de otimização da LA-ICPMS de vidro borato de obsidiana NIST SRM 278 (1:5)

Parâmetro operacional	Valores
Potência de radiofrequência do ICP	1.250-1.400 W
Vazão do gás carreador (100 % Ar)	0,20-1,50 L min <sup>-1</sup> 0,05-1,25 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás carreador (2 % N <sub>2</sub> , 98 % Ar)	0,05-1,25 L min <sup>-1</sup>
Concentração de N <sub>2</sub> no gás carreador (N <sub>2</sub> , Ar)	0,2-10,0 %

## 3.3.2 Escolha dos parâmetros de ablação

O alvo selecionado para a otimização foi um vidro verde comum com a superfície enriquecida de Sr e La. A preparação deste foi feita por secagem, em estufa a 70 °C, de filme líquido sobre a superfície do alvo de soluções de Sr e La (5 mg L<sup>-1</sup>). Investigou-se os isótopos dos íons <sup>85</sup>Rb<sup>+</sup>, <sup>88</sup>Sr<sup>+</sup>, <sup>139</sup>La<sup>+</sup>, <sup>140</sup>Ce<sup>+</sup> e <sup>232</sup>Th<sup>+</sup>, no modo gráfico; no modo quantitativo foram monitorados: <sup>85</sup>Rb<sup>+</sup>, <sup>88</sup>Sr<sup>+</sup>, <sup>139</sup>La<sup>+</sup>, <sup>85</sup>Rb<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, <sup>88</sup>Sr<sup>16</sup>O<sup>+</sup> e <sup>139</sup>La<sup>16</sup>O<sup>+</sup>.

Inicialmente, a otimização da ablação foi implementada com 100 % Ar como gás carreador e potência de radiofrequência do ICP de 1200 W. Posteriormente, investigou-se a modificação da vazão de gás carreador e a adição de  $N_2$  ao mesmo (vide item 3.3.1).

No laser CETAC LSX-100, a energia por pulso adotada foi de 2,3 mJ, equivalente ao valor nominal de 15 neste equipamento. A intensidade do sinal é proporcional à energia do laser, mas no valor de 15 (máximo em 20) é alcançado um patamar de energia efetiva. Em valores maiores poderia ocorrer dano à cavidade do laser durante operação rotineira e, por isso, não foi utilizada a energia máxima. Com a velocidade de varredura mantida em 100 μm s<sup>-1</sup>, foram otimizados a taxa de tiros (Hz) e a desfocalização (*defocus*, μm). Realizaram-se testes com taxas de tiros de 5, 10 e 20 Hz e com desfocalização de 0, 100, 200, 500, 1000 e 1500 μm.

### 3.3.3 Escolha dos parâmetros de medição em ICP-MS

O ICP-MS utilizado tem gerador de radiofreqüência (RF) de 40,68 MHz (*free running*) e foram aplicadas as potências de RF do ICP de 1200 W e de 1400 W, respectivamente para as composições de gás carreador: (0 % N<sub>2</sub>, 100 % Ar) e (2 % N<sub>2</sub>, 98 % Ar). Os cones, amostrador e *skimmer*, eram sempre de platina e a resolução utilizada foi a "normal" (0,7 – 0,9 u). O detector (tipo CEM) operou no modo "contagem de pulsos" e a aquisição de dados foi feita no modo *peak hopping*. O tempo de residência em cada pico foi de 24 ms, sendo igual ao tempo de replicata. O tempo de repouso do quadrupolo (*quadrupole settling time*) do ELAN 5000 ICPMS é de 4 ms. Além destes valores para aquisição de dados, sugeridos por Longerich et al. (1996), investigou-se o tempo de residência de 100 ms. Foram feitas três replicatas e adotados valores unitários para (varreduras/leitura), (leituras/replicata) e (pontos/pico espectral).

## 3.4 Estudo de interferências

Na Tabela 3.3 estão apresentados os isótopos que foram utilizados neste trabalho e a abundância isotópica natural de cada um deles. No caso do elemento ser monoisotópico, isto é indicado na tabela. Segundo o *software* do ELAN 5000 ICPMS, nenhum dos isótopos da tabela necessitou de correções para compensar interferências isobáricas. O isótopo do padrão interno escolhido foi o de <sup>115</sup>In<sup>+</sup>, o qual sofre interferência de <sup>115</sup>Sn<sup>+</sup> (abundância natural de 0,34 %), automaticamente corrigida pelo programa.

Foram investigadas as razões ( $CeO^+/Ce^+$ ) e ( $Ba^{+2}/Ba^+$ ) no ICP para a análise do vidro borato (1:5) da obsidiana NIST SRM 278 por LA-ICPMS. A ablação foi feita em atmosfera de 2%  $N_2$ , 98% Ar e no modo de varredura. Os analitos Na, Al, Ti, V e Fe foram estudados com relação à sobreposição de possíveis íons-poliatômicos, os quais estão listados na Tabela 3.4. As intensidades dos sinais, para os valores de m/z listados nesta tabela, foram medidas para o branco do gás e para o branco do fundente.

Tabela 3 3 -	Isótopos e	abundância	natural dos	analitos	investigados
1 aucia 5.5 –	130topos C	abundancia	natural dos	anantos	mvesugados

Isótopo	Abundância (%)	Isótopo	Abundância (%)
Al-27	100 %	Ni-60	26,223
Ba-137	11,23	P-31	100 %
Ca-44	2,086	Pb-208	52,4
Ce-140	88,48	Pr-141	100 %
Co-59	100 %	Rb-85	72,165
Cr-53	9,501	Sb-121	57,25
Cs-133	100 %	Sc-45	100 %
Dy-163	24,9	Si-29	4,67
Er-167	22,95	Sm-147	15,0
Eu-151	47,8	Sr-88	82,58
Fe-57	2,19	Ta-181	99,988
Ga-69	60,40	Tb-159	100 %
Gd-157	15,65	Th-232	100 %
Hf-178	27,297	Tm-169	100 %
Ho-165	100 %	U-238	99,2745
K-39	93,258	V-51	99,750
La-139	99,9098	Y-89	100 %
Lu-175	97,41	Yb-171	14,3
Mn-55	100 %	Zn-66	27,9
Na-23	100 %	Zr-90	51,46
Nb-93	100 %	Zr-91	11,22
Nd-143	12,18	_	-

Tabela 3.4 – Sobreposição de íons-poliatômicos provenientes dos elementos do fundente (Li, B, O).

Analito	m/z	Íon-poliatômico
Na	23	<sup>7</sup> Li <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>6</sup> Li <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
Al	27	$^{11}\text{B}^{16}\text{O}^{+}$
Ti	47	$^{40}\mathrm{Ar}^{7}\mathrm{Li}^{+}$
V	51	$^{40}\text{Ar}^{11}\text{B}^{+}$
Fe	57	$^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^{+}$
(Ne)	22	<sup>6</sup> Li <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
Mg	26	$^{10}{ m B}^{16}{ m O}^{+}$
Ca	46	$^{40}$ Ar $^{6}$ Li $^{+}$
Cr	50	$^{40}\text{Ar}^{10}\text{B}^{+}$
Fe	56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{+}$

As abundâncias isotópicas naturais dos principais constituintes da matriz do fundente são: <sup>6</sup>Li (7,42 %), <sup>7</sup>Li (92,58 %), <sup>10</sup>B (19,78 %) e <sup>11</sup>B (80,22 %). Conforme a Tabela 3.3, verifica-se que Na e Al são elementos monoisotópicos e

as abundâncias isotópicas naturais de  $^{51}$ V e de  $^{57}$ Fe são de 99,75 % e 2,19 %, respectivamente.

Na Tabela 3.5 estão apresentados íons-poliatômicos provenientes de elementos principais presentes nas rochas, que combinados com O (do fundente) e com Ar (do ICP) podem causar interferência positiva na determinação de outros analitos. As intensidades, correspondentes aos valores de m/z desta Tabela, foram medidas para o branco do fundente. A formação destas espécies causa interferência negativa na determinação dos elementos principais, a partir dos quais estas espécies interferentes são formadas. Por exemplo, a formação de <sup>28</sup>Si<sup>16</sup>O<sup>+</sup> causa interferência negativa sobre a determinação de <sup>28</sup>Si<sup>+</sup>, e positiva, sobre a quantificação de <sup>44</sup>Ca<sup>+</sup>.

O elemento Sc, na Tabela 3.5, é elemento monoisotópico e, portanto, não houve outra alternativa de escolha; mas, para o Ca, parece que <sup>42</sup>Ca<sup>+</sup> teria sido a melhor opção e a presença de <sup>40</sup>Ar<sup>1</sup>H<sub>2</sub><sup>+</sup> no ICP é pouco provável neste caso. Com o intuito de se evitar as interferências desta tabela, foram selecionados os seguintes isótopos para a análise: <sup>57</sup>Fe<sup>+</sup>, <sup>69</sup>Ga<sup>+</sup> e <sup>66</sup>Zn<sup>+</sup>. Realizou-se testes comparativos para as intensidades nos vidros borato (1:23) e (1:11) do basalto NIST SRM 688 e (1:47), (1:23) e (1:11) da obsidiana NIST SRM 278, descontados os valores do branco do fundente, para se verificar possíveis interferências sobre <sup>44</sup>Ca<sup>+</sup>, <sup>45</sup>Sc<sup>+</sup> e <sup>39</sup>K<sup>+</sup>.

Tabela 3.5 – Possíveis interferências espectrais de íons poliatômicos provenientes de elementos principais das rochas

Analito	m/z	Íon poliatômico
Ca	44	<sup>28</sup> Si <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>27</sup> Al <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
Sc	45	<sup>29</sup> Si <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>28</sup> Si <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
Ge	72	<sup>56</sup> Fe <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
Ge	73	<sup>56</sup> Fe <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
Ca	43	$^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^{+}$
K	39	<sup>23</sup> Na <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
Ca	40	<sup>23</sup> Na <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
Mn	55	$^{39}$ K $^{16}$ O $^+$
Fe	56	<sup>39</sup> K <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
Zn	64	$^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^{+}$
Ga	71	$^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}^+, ^{31}\text{P}^{40}\text{Ar}^+$

Cont	inuação	da	Tahela	3	5
Com	muação	ua	i aucia	)	

Analito	m/z	Íon poliatômico
Ti	47	$^{31}P^{16}O^{+}$
Zn	68	$^{28}{\rm Si}^{40}{\rm Ar}^{+}$
Mo	96	$^{56}\text{Fe}^{40}\text{Ar}^{+}$
Zn	67	$^{27}\text{Al}^{40}\text{Ar}^{+}$
Cu	63	$^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^{+}$
Br	79	$^{39}K^{40}Ar^{+}$
Sr	88	$^{48}\mathrm{Ti}^{40}\mathrm{Ar}^{+}$
Mo	95	$^{55}\mathrm{Mn}^{40}\mathrm{Ar}^{+}$
Se	80	$^{40}\mathrm{Ca}^{40}\mathrm{Ar}^{+}$
(Ar)	38	$^{31}P^{7}Li^{+}$

A contribuição do sinal do fundo foi medida nos valores de m/z 185 e 193 nos brancos do gás e do fundente. De acordo com trabalhos anteriores, não há isótopos naturais nestes valores de m/z (Williams & Jarvis, 1993) e nem sobreposição de íons poliatômicos (May & Wiedmeyer, 1998).

Dentre as interferências não espectroscópicas investigou-se o efeito de matriz e o fracionamento elementar. O fracionamento elementar foi pesquisado com o ICP-MS operando no modo gráfico, pelo acompanhamento de intensidades de sinal, durante 3 min de ablação por varredura e em atmosfera de 2 % N<sub>2</sub> e 98 % Ar. Escolheu-se o alvo de vidro borato (1:5) do basalto NIST SRM 688 e foram monitorados <sup>59</sup>Co<sup>+</sup>, <sup>60</sup>Ni<sup>+</sup> e <sup>66</sup>Zn<sup>+</sup>. As intensidades dos elementos foram normalizadas para um isótopo de referência: <sup>66</sup>Zn<sup>+</sup>, e após, foi elaborado gráfico dos sinais relativos em função do tempo de ablação.

# 3.5 Determinação das características de desempenho da metodologia: análise quantitativa

Calibração externa múltipla foi feita com sete padrões de vidro borato para quarenta analitos em rochas e empregando-se In como padrão interno. Os materiais de referência certificados, selecionados para a preparação destes vidros, foram o basalto NIST SRM 688 e a obsidiana NIST SRM 278.

## 3.5.1 Curvas analíticas

Curvas analíticas foram estabelecidas empregando-se uma mistura de 2%  $N_2$  e 98% Ar, como gás carreador, ou com 100% Ar, fazendo-se a ablação no modo de varredura. As condições operacionais e de aquisição de dados utilizadas estão apresentadas na Tabelas 3.6.

Calculou-se o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e a inclinação (b) para cada curva, intensidade versus concentração, passando pelo ponto de origem. A normalização das intensidades de sinal por  $^{115}$ In $^+$  foi investigada, como também o efeito resultante do emprego de câmara ciclônica antes do ICP. Os resíduos para 3 curvas analíticas foram determinados, apresentando estas  $R^2 \geq 0.995$ . As retas de calibração foram obtidas pelo método da regressão linear passando pelo ponto de origem e os valores dos coeficientes lineares foram tabelados. As concentrações da faixa dinâmica linear das curvas analíticas foram relatadas, com o número de pontos respectivos de cada curva. Na elaboração das curvas descontaram-se as intensidades de sinal correspondentes ao branco do fundente. Alguns pontos foram eliminados, por serem valores dispersos (*outliers*), com o objetivo de se obter  $R^2 \geq 0.995$  ou o melhor coeficiente de determinação que fosse possível em cada caso.

Tabela 3.6 – Parâmetros operacionais e de aquisição de dados na análise quantitativa por LA-ICPMS com gás carreador 100 % Ar ou com mistura de 2 % N<sub>2</sub> e 98 % Ar (valores diferentes indicados com \*).

Sistema de ablação a laser: CETAC LSX-100		
Comprimento de onda	266 nm	
Modo de operação	Q-comutado	
Tipo de amostragem	Varredura	
Energia / pulso	2,3 mJ	
Taxa de tiros	20 Hz	
Velocidade de varredura	100 μm s <sup>-1</sup>	
Desfocalização	1000 μm	
Diâmetro da cratera	cerca de 70 μm	
Irradiância	6,0 10 <sup>9</sup> W cm <sup>-2</sup>	
Tempo de pré-ablação	50 s	

Espectrômetro de massas ELAN 5000 ICPMS			
Gerador de RF	40,68 MHz (free running)		
Calibração	Quantitativa		
Potência de RF (ICP)	1.250 W (1.400 W)*		
Cones amostrador e skimmer	Pt		
Vazão de gás (L min <sup>-1</sup> )	plasma 15,000 (Ar) auxiliar 1,032 (Ar) carreador 0,950 (Ar) ou (0,500 de Ar + 0,010 de N <sub>2</sub> )*		
Modo do detector	Contagem de pulso		
Modo de aquisição	Peak-hopping		
Tempo de replicata	100 ms (24 ms)*		
Tempo de residência em um pico	100 ms (24 ms)*		
Tempo de assentamento do quadrupolo (quadrupole settling time)	4 ms		
Varreduras / leitura	1		
Leituras / replicata	1		
Número de replicatas	3		
Pontos / pico espectral	1		
Resolução	Normal		

3.5.2 Limites de detecção, de quantificação e concentrações equivalentes ao fundo

Devido às maiores intensidades de sinais analíticos obtidos na ablação utilizando como gás carreador a mistura de 2 %  $N_2$  e 98 % Ar, esses parâmetros foram determinados nestas condições (vide Tabela 3.6). Para cálculo dos LDs utilizou-se a fórmula matemática sugerida por Longerich et al. (1996), aplicada a 10 medições da intensidade de sinal do branco do fundente, contendo 100 mg kg<sup>-1</sup> de In:

$$LD = 3 (0,447214) (DP) / S$$

Nesta equação, o fator 0,447214 é a raiz quadrada de 0,2 , DP é o desvio padrão para as 10 medições do branco, e S é a sensibilidade da curva analítica para o vidro borato (1:5) da obsidiana NIST SRM 278 ou do basalto NIST SRM 688, em alguns casos. Os limites de quantificação (ou de determinação) são (10/3) (LD), ou seja, (3,3333) (LD). O fator (0,2)<sup>1/2</sup> foi sugerido por Longerich et al. (1996), como simplificação da fórmula:

$$LD = 3 (DP_{ind}/S) [(1/n_a) + (1/n_b)]^{1/2}$$

onde  $DP_{ind.}$  é o desvio padrão para uma amostra da população,  $n_a$  é o número de replicatas (*sweeps*) do sinal absoluto do analito e  $n_b$  é o número de replicatas do fundo. Como  $n_a$  e  $n_b$ , em geral, são iguais a 10, encontra-se o fator citado.

Investigou-se a possível melhoria no LD, que poderia resultar como consequência da conexão de uma câmara ciclônica na entrada da tocha do ICP.

As concentrações equivalentes ao fundo (BEC) foram calculadas como a razão ( $x_B$  / b), onde  $x_B$  é a intensidade média do fundo (n=3) e b, é a sensibilidade (em cps mg<sup>-1</sup> kg).

## 3.5.3 Repetitividade

Os desvios padrão relativos (DPR) das intensidades dos sinais de <sup>88</sup>Sr<sup>+</sup>, <sup>90</sup>Zr<sup>+</sup>, <sup>139</sup>La<sup>+</sup>, <sup>140</sup>Ce<sup>+</sup> e <sup>141</sup>Pr<sup>+</sup> foram calculados para três replicatas em cada um dos sete padrões de vidro borato. Empregou-se potência de radiofreqüência de 1250 W, vazão de 1,20 L min<sup>-1</sup> para o gás carreador (100 % Ar) e ablação no modo de varredura. O efeito do uso de câmara ciclônica sobre as intensidades de sinal de Sr, Ta, Y, Nb, Ba e Th, também foi investigado.

Os DPRs das concentrações  $(s_{x,o})$  foram obtidos pelo método da regressão linear para "n" pontos na curva analítica. As amostras escolhidas foram os vidros borato (1:5) do basalto (GSJ, JB-2) e do granito (SABS, NIM-G, SARM 1).

Investigou-se também a repetitividade das intensidades dos sinais de <sup>137</sup>Ba<sup>+</sup> e <sup>232</sup>Th<sup>+</sup> em vidro borato (1:5) da obsidiana NIST SRM 278, com e sem a utilização de câmara ciclônica. O tempo de residência em cada pico foi de 100 ms, medindo-se seis replicatas e empregando-se ablação em atmosfera de 2 % N<sub>2</sub> e 98 % Ar, com desfocalização de 1.000 μm do laser em relação à superfície.

#### 3.5.4 Exatidão

As amostras selecionadas para determinação da exatidão da metodologia na determinação de elementos principais e traço em rochas foram basalto (GSJ, JB-2) e granito (SABS, NIM-G SARM 1). Inicialmente, as concentrações empíricas (c) para cada analito foram calculadas a partir do sinal relativo (I rel.) e da inclinação (b) da curva analítica (c = I rel. / b). Em seguida, a exatidão foi expressa, de forma usual, como fator de recuperação (R em %) do analito a partir dos valores de concentração empírica [emp] e esperada [esp]:

$$R (\%) = \{ ([emp] - [esp]) / [esp] \} 100$$

# 3.6 Determinação das características de desempenho da metodologia: análise semi-quantitativa

Para a análise rotineira de rochas por LA-ICPMS, a calibração semiquantitativa empregando o programa TotalQuant II® é a melhor opção, pois possibilita a caracterização química, praticamente completa, de uma amostra desconhecida e pode-se ainda alcançar resultados muito próximos dos obtidos na análise quantitativa. Além disso, o procedimento semi-quantitativo é mais rápido, permitindo re-calibração freqüente do espectrômetro de massas, sempre que seja observado um *drift* instrumental, por exemplo, devido a provável deposição de material sólido nos cones do espectrômetro. A condição prévia para a calibração semi-quantitativa é que haja disponível um padrão adequado, contendo um grande número de analitos em faixa de concentração realística para o material a ser analisado.

Para avaliar as potencialidades desta técnica de calibração foram realizados experimentos comparativos, utilizando-se a ablação por varredura em atmosfera de 2 % N<sub>2</sub> e 98 % Ar e conectando-se uma câmara ciclônica na entrada da tocha do ICP. Foram empregados os parâmetros operacionais e de aquisição de dados mostrados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Parâmetros operacionais e de aquisição de dados na análise semi-quantitativa por LA-ICPMS com o programa TotalQuant  $II^{\otimes}$ 

Sistema de ablação a laser CETAC LSX-100			
Comprimento de onda	266 nm		
Modo de operação	Q-comutado		
Tipo de amostragem	varredura		
Energia / pulso	1,6 mJ		
Taxa de tiros	20 Hz		
Velocidade de varredura	30 μm s <sup>-1</sup>		
Desfocalização	1000 μm		
Dimensão da cratera	70 μm		
Irradiância	6,0 10 <sup>9</sup> W cm <sup>-2</sup>		
Espectrômetro de m	assas ELAN 5000 ICPMS		
Gerador de RF	40,68 MHz (free running)		
Calibração	quantitativa		
Potência de RF (ICP)	1400		
Cones amostrador e skimmer	Pt		
Vazão de gás (L/min)	plasma 15,000 (Ar) auxiliar 1,032 (Ar) carreador 0,500 (Ar) e 0,010 (N <sub>2</sub> )		
Modo do detector	Contagem de pulsos		
Modo de aquisição	Peak hopping		
Tempo de replicata	300 ms		
Tempo de residência em um pico	100 ms		
Tempo de assentamento do quadrupolo (quadrupole settling time)	4 ms		
Varreduras / leitura	3		
Leituras / replicata	1		
Número de replicatas	1		
Pontos / pico espectral	1		
Resolução	Normal		
	•		

## 3.6.1 Fatores de resposta e limites de detecção e quantificação

Os padrões de vidro borato (1:5) de obsidiana NIST SRM 278 e de basalto NIST SRM 688 foram selecionados para calibração no método TotalQuant II<sup>®</sup>, que consiste no levantamento da sensibilidade S (ou fator de resposta, FR, em cps mg<sup>-1</sup> kg) através de um ponto só de concentração, além do ponto zero (branco). Elaboraram-se gráficos de fatores de resposta em função de m/z, utilizando cada um destes padrões para 26 elementos.

# 3.6.2 Repetitividade e exatidão

Escolheram-se como amostras vidros borato (1:5) de basalto (GSJ, JB-2), granito (SABS, NIM-G SARM 1) e seis materiais de referência certificados da USGS, sendo três destes basaltos (BHVO-2, BCR-2, BIR-1) e os outros três folhelhos (SDO-1, SGR-1, SCo-1).

As concentrações para as amostras escolhidas foram calculadas a partir das intensidades, I (cps), e dos fatores de resposta, FR (cps / µg g<sup>-1</sup>), e comparadas com as concentrações esperadas de um respectivo analito nos materiais de referência. A exatidão foi expressa então com fator de recuperação R (%), da forma já mencionada (vide item 3.5.4).

# 3.7 Procedimentos para validação dos padrões de vidro borato

Embora a concordância formal entre os resultados experimentais obtidos por LA-ICPMS e as concentrações certificadas de um material de referência possa indicar a exatidão da metodologia, a utilização de um método independente é altamente recomendada (vide, por exemplo, o ISO Guia 17025). Para determinar diretamente as concentrações dos elementos nos alvos de calibração (e não apenas calculá-las a partir das quantidades adicionadas), fragmentos dos mesmos foram dissolvidos em HNO<sub>3</sub> e as soluções analisadas por ICP-MS e OES.

Para separação dos fragmentos dos discos-alvo foi utilizado um cortador de baixa velocidade ISOMET<sup>TM</sup> (Buehler Ltd., EUA) empregando disco diamantado (STRUERS, EUA). Utilizou-se lubrificação com querosene durante a operação e os pedaços de vidro obtidos foram lavados com acetona (p.a.). Os padrões, com as proporções mássicas (rocha:fundente) de 1:5, 1:11, 1:23 e 1:47 de basalto NIST SRM 688 e de obsidiana NIST SRM 278, foram dissolvidos em HNO<sub>3</sub> supra-puro (MERCK, 10 %), empregando aquecimento entre 40-60 °C, intercalando com imersão em banho de ultra-som. As soluções obtidas (límpidas e transparentes) foram analisadas por SN-ICPMS (Tabela 3.8) e SN-ICPOES. Efetuaram-se as análises por ICP OES em um espectrômetro de emissão ótica, Plasma P1000 da Perkin-Elmer, equipado com um monocromador Ebert (1m), e gerador de RF de 27,12 MHz, com rede holográfica de 2.400 (linhas mm<sup>-1</sup>) e com resolução de 0,012 nm.

Para validação dos padrões, os resultados empíricos de concentração, também foram comparados com os coletados da literatura, conforme as referências das Tabelas 3.9 e 3.10.

Tabela 3.8 - Parâmetros operacionais e de aquisição de dados na análise quantitativa por ICP-MS com nebulização de solução.

Espectrômetro de massas ELAN 6000 ICPMS			
Gerador de RF	40,68 MHz (free running)		
Calibração	Quantitativa		
Potência de RF (ICP)	1.100 W		
Cones amostrador e skimmer	Pt		
Vazão de gás (L min <sup>-1</sup> )	plasma 15,000 (Ar) auxiliar 1,000 (Ar) nebulizador 1,049 (Ar)		
Nebulizador Meinhard com câmara ciclônica	Taxa de aspiração da bomba peristáltica: 1,0 mL min <sup>-1</sup>		
Padrão interno de Rh	Adição <i>on-line</i> com tubo "T" antes do ICP Intensidades de sinal normalizadas para <sup>103</sup> Rh <sup>+</sup>		
Modo do detector	dual mode		
Modo de aquisição	peak-hopping		

#### Continuação da Tabela 3.8

Tempo de integração	80 ms
Tempo de residência em um pico	80 ms
Tempo de assentamento do quadrupolo	2 ms
Varreduras / leitura	1
Leituras / replicata	1
Número de replicatas	4
Pontos / pico espectral	1
Resolução	normal

Tabela 3.9 – Isótopos investigados neste trabalho e concentração dos elementos no basalto NIST SRM 688.

Isótopo	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Isótopo	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
<sup>27</sup> Al	$(9,04 \pm 0,05) \%^{e}$	<sup>60</sup> Ni	$(143 \pm 2)^{e}$
<sup>137</sup> Ba	$(175 \pm 7)^{b}$	<sup>31</sup> P	$(580 \pm 20)^{\rm e}$
<sup>44</sup> Ca	87000 <sup>e</sup>	<sup>141</sup> Pr	$(2,0\pm0,3)^{b}$
<sup>140</sup> Ce	$(12 \pm 1)^{b}$	<sup>87</sup> Rb	$(5 \pm 4)^{b}$
<sup>59</sup> Co	$(51,5\pm0,4)^{b}$	<sup>121</sup> Sb	$(0,3)^{d}$
<sup>53</sup> Cr	$(332 \pm 9)^{\rm f}$	<sup>45</sup> Sc	$(34 \pm 1)^{b}$
<sup>163</sup> Dy	$(3,3 \pm 0,4)^{b}$	$3^{29}$ Si	$(22.6 \pm 0.05) \%^{\rm f}$
<sup>167</sup> Er	$(1.9 \pm 0.1)^{b}$	<sup>147</sup> Sm	$(2,17\pm0,01)^{b}$
<sup>151</sup> Eu	$(0.89 \pm 0.02)^{b}$	<sup>88</sup> Sr	$(162 \pm 5)^{b}$
<sup>57</sup> Fe	$(7,24 \pm 0,03) \%^{\rm f}$	<sup>181</sup> Ta	$(0,31)^{d}$
<sup>69</sup> Ga	$(17 \pm 7)^{e}$	<sup>159</sup> Tb	$(0.46 \pm 0.02)^{b}$
<sup>157</sup> Gd	$(2.9 \pm 0.3)^{b}$	<sup>232</sup> Th	$(0.33 \pm 0.02)^{\rm f}$
<sup>178</sup> Hf	$(1,4 \pm 0,1)^{b}$	<sup>49</sup> Ti	$(7000 \pm 100)^{\rm e}$
<sup>165</sup> Ho	$(0,659 \pm 0,004)^{b}$	<sup>169</sup> Tm	$(0,27 \pm 0,04)^{b}$
<sup>39</sup> K	$(1550 \pm 60)^{\rm e}$	$^{238}U$	$(0,37)^{\rm f}$
<sup>139</sup> La	$(4.9 \pm 0.5)^{b}$	<sup>51</sup> V	$(240 \pm 3)^{b}$
<sup>175</sup> Lu	$(0.26 \pm 0.01)^{b}$	<sup>89</sup> Y	$(16.9 \pm 0.4)^{b}$
<sup>55</sup> Mn	$(1290 \pm 20)^{\rm f}$	<sup>171</sup> Yb	$(1.9 \pm 0.1)^{b}$
<sup>23</sup> Na	$(16000 \pm 200)^{\rm f}$	<sup>64</sup> Zn	$(81 \pm 1)^{b}$
93Nb	$(5,20\pm0,05)^{\rm b}$	$^{90}$ Zr	59°
<sup>143</sup> Nd	$(8,4 \pm 1,2)^{b}$		

<sup>(</sup>a) Unidade diferente é indicada na Tabela; (b) Hollocher et al., 1995; (c) Gladney et al., 1993; (d) Govindaraju, 1989; (e) Crock et al., 1983; (f) NIST, 1981.

Tabela 3.10 – Isótopos investigados neste trabalho e concentrações dos elementos na obsidiana NIST SRM 278

Isótopo	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Isótopo	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
<sup>27</sup> Al	$(7,78 \pm 0,08) \%^{e}$	<sup>60</sup> Ni	$(4 \pm 2)^{e}$
<sup>137</sup> Ba	$(904 \pm 21)^{b}$	<sup>31</sup> P	$(160 \pm 20)^{\rm e}$
<sup>44</sup> Ca	$(7030 \pm 10)^{\rm e}$	<sup>141</sup> Pr	$(7.0 \pm 0.2)^{b}$
<sup>140</sup> Ce	$(65 \pm 2)^{b}$	<sup>87</sup> Rb	$(133 \pm 6)^{b}$
<sup>59</sup> Co	(2 ± 1) <sup>e</sup>	<sup>121</sup> Sb	(1,5) <sup>d</sup>
<sup>53</sup> Cr	$(6,34 \pm 0,93)^{\rm f}$	<sup>45</sup> Sc	$(5,24 \pm 0,14)^{\mathrm{f}}$
<sup>163</sup> Dy	$(6,3 \pm 0,4)^{b}$	4 <sup>29</sup> Si	$(34,2 \pm 0,1) \%^{c}$
<sup>167</sup> Er	$(4,1\pm0,1)^{b}$	<sup>147</sup> Sm	$(5,6 \pm 0,3)^{b}$
<sup>151</sup> Eu	$(0.67 \pm 0.07)^{b}$	<sup>88</sup> Sr	$(60 \pm 2)^{b}$
<sup>57</sup> Fe	$(1,43 \pm 0,01) \%^{c}$	<sup>181</sup> Ta	$(1,5 \pm 0,1)^{b}$
<sup>69</sup> Ga	$(22 \pm 4)^{e}$	<sup>159</sup> Tb	$(1,01 \pm 0,04)^{b}$
<sup>157</sup> Gd	$(5,7\pm0,1)^{b}$	<sup>232</sup> Th	$(12,1\pm0,8)^{b}$
<sup>178</sup> Hf	$(7,7 \pm 0,1)^{b}$	<sup>49</sup> Ti	$(1470 \pm 40)^{\rm e}$
<sup>165</sup> Ho	$(1,31 \pm 0,04)^{b}$	<sup>169</sup> Tm	$(0.63 \pm 0.03)^{b}$
<sup>39</sup> K	$(34500 \pm 200)^{\rm e}$	<sup>238</sup> U	$(4,7 \pm 0,3)^{b}$
<sup>139</sup> La	$(30 \pm 1)^{b}$	<sup>51</sup> V	$(8 \pm 1)^{e}$
<sup>175</sup> Lu	$(0.64 \pm 0.02)^{b}$	<sup>89</sup> Y	$(35 \pm 1)^{b}$
<sup>55</sup> Mn	$(400 \pm 20)^{c}$	<sup>171</sup> Yb	$(4,31 \pm 0,03)^{b}$
<sup>23</sup> Na	$(34400 \pm 200)^{\rm e}$	<sup>64</sup> Zn	$(53 \pm 5)^{b}$
93Nb	$(21,4 \pm 0,2)^{b}$	<sup>90</sup> Zr	$(290 \pm 3)^{b}$
<sup>143</sup> Nd	$(27 \pm 1)^{b}$		

<sup>(</sup>a) Unidade diferente é indicada na Tabela; (b) Hollocher et al., 1995; (c) NIST, 1992;

<sup>(</sup>d) Govindaraju, 1989; (e) Crock et al., 1983; (f) Christopher et al., 1982.

Para cada analito foi feita uma correlação entre as concentrações resultantes dos diferentes métodos analíticos utilizados. Foram calculadas a interceptação (a), ou coeficiente linear, e a inclinação (b), ou coeficiente angular, e o coeficiente de correlação (R²) da reta obtida por regressão linear. A situação ideal nestas correlações, ou sejas a concordância perfeita entre os métodos, apresentaria os valores: (a) igual a zero, e (b) e R² iguais à unidade.

### 3.8 Aplicações da metodologia em rochas-reservatório da bacia de Campos (RJ)

Apenas para mostrar a aplicabilidade da metodologia desenvolvida para futuros estudos envolvendo a interação geoquímica óleo-rocha, investigou-se três basaltos provenientes da bacia de Campos. Essa bacia constitui, atualmente, a maior reserva petrolífera do Brasil, compreendendo 44 campos de extração (Bruhn, 2005). Situada no Estado do Rio de Janeiro, é delimitada ao norte, pela bacia do Espírito Santo, e ao sul, pela bacia de Santos. As rochas geradoras, desse sistema petrolífero, são folhelhos lacustrinos do cretáceo inferior; e as rochas-reservatório, em sua maioria, compreendem arenitos turbidíticos da formação Campos. Os outros reservatórios são basaltos fraturados na formação Cabiúnas (campos de Badejo e Linguado), coquinas na formação Lagoa Feia e calcários porosos da formação Macaé (Philp, 2004; Rocha, 2005).

Os três basaltos tiveram nove elementos principais analisados por XRFA no CENPES (Al, Ba, Ca, Fe, Mn, Na, K, P, Si), e as concentrações obtidas foram correlacionadas com os resultados deste trabalho (LA-ICPMS). Outros catorze elementos (sete lantanídeos, Co, Cr, Nb, Rb, U, Y, Zr) também foram determinados, tendo sido feita uma comparação similar à anterior, entre ICP-MS com nebulização de solução (CENPES) e os resultados deste trabalho (LA-ICPMS). No caso da análise por ICP-MS pelos técnicos do CENPES, as rochas foram fundidas com tetraborato de lítio na proporção mássica (rocha:fundente) de 1:4, e em seguida dissolvidas com HNO<sub>3</sub>. Nas comparações entre os métodos, os coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>), a inclinação (b) e o coeficiente linear (a) foram determinados. A repetitividade (DPR) da concentração para cada analito foi obtida. Gráficos do DPR foram feitos para este grupo dos basaltos. Elaboraram-se

dois tipos de diagrama log das abundâncias normalizadas dos lantanídeos em função do número atômico (Z), um para o condrito carbonáceo do tipo 1 e outro para o condrito meteorítico.